

日本国特許庁 06.5.2004
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 5月 7日

出願番号 Application Number: 特願 2003-129369

[ST. 10/C]: [JP 2003-129369]

RECD 01 JUL 2004

WIPO PCT

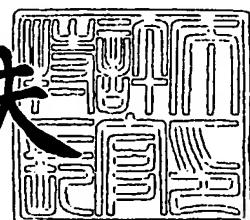
出願人 Applicant(s): 財団法人国際超電導産業技術研究センター
昭和電線電纜株式会社
古河電気工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 SW200318

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 13/00561
H01B 12/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
昭和電線電纜株式会社内

【氏名】 高橋 保夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
昭和電線電纜株式会社内

【氏名】 青木 裕治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
昭和電線電纜株式会社内

【氏名】 長谷川 隆代

【特許出願人】

【識別番号】 391004481

【氏名又は名称】 財団法人国際超電導産業技術研究センター

【特許出願人】

【識別番号】 000002255

【氏名又は名称】 昭和電線電纜株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005290

【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077584

【弁理士】

【氏名又は名称】 守谷 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100106699

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 弘道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014384

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類系酸化物超電導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Re（Reは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Erのいずれか1種を示す。）から選択されたいずれか1種または2種以上の元素を金属含有量で5～90mol%含有した混合物を液相プロセスにより塗布し、0.1Pa～大気圧未満の減圧下で900～1200℃未満の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 2】

混合物中の希土類元素Reの含有量は、金属含有量で15～80mol%であることを特徴とする請求項1記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 3】

混合物の塗布は、有機金属塩塗布熱分解法により行なわれることを特徴とする請求項1または2記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 4】

中間層は、10～500Paの圧力範囲の焼成により形成されることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 5】

中間層は、950～1150℃の温度範囲の焼成により形成されることを特徴とする請求項1乃至4いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 6】

金属基板は、2軸配向性の金属基板であることを特徴とする請求項1乃至5いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 7】

希土類系酸化物超電導層は、中間層上に直接形成されることを特徴とする請求項1乃至6いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 8】

2軸配向性の金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Re (Reは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Erのいずれか1種を示す。) から選択されたいずれか1種または2種以上の元素を金属含有量で30～80mol%含有した混合物を有機金属塩塗布熱分解法により塗布し、Ar、N₂ガス中にH₂を0.1～10%加えた還元性雰囲気ガス中で、10～500Paの圧力範囲及び950～1150℃の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導体の製造方法に係り、特に超電導マグネット、超電導ケーブル等の機器への使用に適したテープ状の希土類系酸化物超電導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類123系酸化物超電導体は液体窒素温度における磁場特性が、Bi系超電導体に比べて優れているため、実用的な高い臨界電流密度 (J_c) を維持することが可能であり、この線材の実用化に成功すれば、高温領域での優れた特性に加えて、貴金属である銀を使用しない製法が可能であること及び冷媒に液体窒素を使用できることから冷却効率が数十～数百倍に向上するため、経済的に極めて有利である。この結果、従来経済性の面から適用不可能であった機器に対しても超電導線材を利用することが可能となり、超電導機器の用途及び市場が大幅に拡大することが予測される。

【0003】

希土類123系超電導体（特にY-123系超電導体、Y:Ba:Cu=1:2:3のモル比）の結晶系は斜方晶であり、このため、通電特性において材料の特性を発揮させるためには、結晶のCuO面を揃えるだけでなく、面内の結晶方位をも揃えることが要求される。その理由は、僅かな方位のずれが双晶粒界を発生させ、通電特

性を低下させることによる。

【0004】

上記のY-123系超電導体の結晶の面内配向性を高め、かつ面内の方位を揃えながら線材化する製法は、薄膜の作製と規を同一にしている。即ち、テープ状金属基板の上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成し、この中間層の結晶格子をテンプレートとして用いることによって、Y-123系超電導体の結晶の面内配向度と方位を向上させることができる。

【0005】

さらに、超電導体のJcは、中間層の結晶性と表面平滑性に依存しており、下地の状態に応じて敏感にその特性が大きく変化することが判明している。

【0006】

上記のテープ状金属基板の上に面内配向した中間層を形成した2軸配向金属基板の製造技術として、SOE (Surface-Oxidation Epitaxy: 表面酸化エピタキシー) 法、ISD (Inclined substrate deposition) 法、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法とRABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法が知られており、無配向または配向金属テープ上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成することにより、 $10^6 A/cm^2$ を超えるJcを有するY-123系超電導線材が多く報告されている。

【0007】

この内、IBADやRABiTS法における中間層の形成は、PLD (Pulse Laser Deposition) 法等の気相法による真空プロセスを使用しており、IBAD法ではハステロイ/YSZ/Y₂O₃の組み合わせが、一方、RABiTS法ではニッケル/CeO₂/YSZ/CeO₂等の組み合わせが一般的に2軸配向金属基板として用いられており、緻密で平滑な中間層膜を得ることができるという利点を有する（例えば、非特許文献1参照）。

【0008】

上記の中間層の材料については、種々検討が行なわれており、この中でもCeO₂中間層はYBCO層 (Y-Ba-Cu-O系超電導層) との整合性がよく、かつYBCO層との反応性が小さいため最も優れた中間層の一つとして知られており、数多くの結果

が報告されている。

【0009】

【非特許文献1】

A. Goyal at el., Physica C, 357-360 (2001) 903.

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、金属基板上にYBCO層を形成する場合、中間層としてCeO₂は優れた性質を有するが、CeO₂膜は金属基板との熱膨張の相違等によりクラックが発生し易く厚膜化できないため、上述のRABiTS法のようにYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）等の中間層をさらに施し、この上にYBCO層を形成する必要があった。

【0011】

本発明は、上記の難点を解決するためになされたもので、クラックの発生を防止し、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に所定の圧力及び温度範囲内の焼成により形成することによって、この中間層上に超電導特性に優れた希土類系酸化物超電導層を形成するようにした希土類系酸化物超電導体の製造方法を提供することをその目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

以上の問題を解決するために、本発明の希土類系酸化物超電導体の製造方法は、金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Re（Reは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Erのいずれか1種を示す。）から選択されたいずれか1種または2種以上の元素を含有した混合物を液相プロセスにより塗布し、0.1Pa～大気圧未満の減圧下で900～1200℃未満の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成するようにしたものである。

【0013】

上記の混合物中に含有される希土類元素Reは、金属含有量で5～90mol%添加される。Re量が5mol%未満ではクラック発生の防止効果が小さく、90mol%以上で

はYBCO及び金属基板との反応性が高くなるため、中間層としての効果が小さくなるためである。特に、希土類元素Reの添加量が金属含有量で15～80mol%であることが好ましい。

【0014】

また、本発明の他の希土類系酸化物超電導体の製造方法は、2軸配向性の金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Re（Reは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Erのいずれか1種を示す。）から選択されたいずれか1種または2種以上の元素を金属含有量で30～80mol%含有した混合物を有機金属塗布熱分解法により塗布し、Ar、N₂ガス中にH₂を0.1～10%加えた還元性雰囲気ガス中で、10～500Paの圧力範囲及び950～1150℃の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成することにより、その目的を達成することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の希土類系酸化物超電導体の製造方法においては、金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Reを含有したセリウム系酸化物層からなる中間層を雰囲気制御下で形成し、この中間層上に希土類系酸化物超電導層が形成されるが、この中間層には、超電導体と反応性が小さく、結晶格子間隔の差の割合（ミスフィット）が小さいこと、さらに下地の金属元素の拡散を防ぐ機能が求められる。この観点から中間層に適する結晶構造としては、萤石構造、希土類-C構造またはパイクロア構造のいずれかの結晶構造が選択される。また、希土類金属の含有によりCeO₂単層で生じていたクラックの発生が抑えられるため、金属基板上の中間層は単層化が可能になる。

【0016】

このとき、Y-123系超電導体結晶のa軸の格子定数3.88Åと上記酸化物結晶格子の間のミスフィットは8%以下となるが、このミスフィットは組成により変動し、可能であれば1%以下であることが望ましい。

【0017】

上記の中間層の形成方法としては、液相プロセスを介した種々の成膜法の使用

が可能であるが、製造の容易さ及び製造速度の点から有機金属塗布熱分解 (MOD: Metal Organic Deposition Processes) 法を採用することが好ましい。

【0018】

上記のMOD法は、非真空プロセスで製造する方法として知られており、本発明の場合、中間層を構成する各金属元素を所定のモル比で含むトリフルオロ酢酸塩 (TFA塩) を始めとするオクチル酸塩、ナフテン酸塩等のCe及び希土類元素Reの金属有機酸塩の混合溶液を基板上に塗布した後、焼成する方法である。

【0019】

MOD法による中間層の焼成は、0.1~800Paの減圧下で行なわれる。特に10~500Paの圧力範囲で焼成することにより結晶化温度を低下させることができ、低温で中間層を焼成することが可能となる。このことは金属テープを基板とする場合、下地金属元素の拡散を防ぐのにより有効である。0.1Pa未満の焼成では膜がエピタキシャル成長する前にランダムな結晶化を生じてしまい、中間層の配向性が著しく低下する。

【0020】

中間層の焼成温度は900~1200°C未満の温度範囲で行なわれる。焼成温度が900°C未満では2軸配向膜を得ることが困難となり、また1200°C以上では焼成時に膜が分解し目的の酸化物を得ることが困難になるためである。特に、中間層の焼成温度が950~1150°Cの範囲が好ましい。

【0021】

また、NiまたはNi基合金等からなる金属基板に直接中間層を形成する場合、焼成時の雰囲気はAr、N₂ガス中にH₂を0.1~10%加えた還元性雰囲気ガスを使用することが好ましい。H₂濃度0.1%未満で成膜した場合には、Ni表面にNiOが生成して中間層膜がエピタキシャル成長することを著しく阻害し、また、10%を越えた場合には、ガスの還元力が強くなり過ぎるため目的とする酸化物が得られなくなるためである。

【0022】

上述のように、MOD法で形成した中間層と金属テープとの間に、PLD法やスパッタ法などの気相プロセスを用いて成膜した0.2μm以下の配向制御及び拡散防止層

を設けることもでき、さらに、MOD法で作製した中間層の上にCAP層として0.2mm以下のCeO₂、Ce-Re-O膜をPLDまたはスパッタ法で成膜して表面の平滑性を向上させることも有効である。

【0023】

上記の金属基板としては、上述のように、中間層をMOD法により形成する場合には、Ni、Agあるいはこれらの合金、例えば、Ni-VやNi-W合金等からなる2軸配向金属テープを用いることが好ましい。

【0024】

上記の中間層上に超電導層を形成する方法としては、パルスレーザー堆積 (PLD) 法、e-beam蒸着等の物理蒸着法、化学気相堆積 (CVD) 法等の化学蒸着法等の気相プロセスや中間層と同様にMOD法等の液相プロセスを介した成膜法など様々な方法でその成膜が可能である。

【0025】

特に、上記超電導層の形成方法の内、TFAを仮焼した前駆体 (TFA-MOD法) やe-beamやPLDなどでFを含有した前駆体 (ex-situ法) をテープ表面に成膜した後、これを本焼してYBCO膜を形成する方法が非常に有効である。これらのプロセスにおいては、前駆体膜にFを含んでおり、かつ焼成時に水蒸気を使用するため、仮焼および本焼成時にHFが発生し、従って、中間層の耐酸性が重要となるが、本発明で提供する中間層はCeベースの酸化物であるため耐酸性に優れている。

【0026】

本発明における中間層は、クラックの発生を防止することができるため厚膜化が可能であり、上述のRABiTS法のように多層構造の中間層を形成する必要がなく、セリウム系酸化物層上に希土類系酸化物超電導層を直接形成することができる。

【0027】

【実施例】

実施例1～9

0.2mol/Lの金属濃度のCe、Gd、Y及びYbの各有機金属化合物溶液を準備して、表1に示す金属モル比を有する混合溶液を作成し、この混合溶液を10mm×5mmの

大きさの配向Ni基板にスピンドルコート法で塗布して塗膜を形成した。

【0028】

【表1】

Ce原料 有機基 mol%	Gd原料		Y原料		Yb原料	
	有機基 mol%	金屬濃度 mol%	有機基 mol%	金屬濃度 mol%	有機基 mol%	金屬濃度 mol%
実施例1 1 ナフテン酸	50	ナフテン酸	50			
2 オクチル酸	60	ナフテン酸	20	オクチル酸	20	
3 ネオデカン酸	40	ネオデカン酸	30	ネオデカン酸	15	ネオデカン酸
4 ナフテン酸	55	ナフテン酸	45			
5 ナフテン酸	20	ナフテン酸	80			
6 オクチル酸	20	オクチル酸	45			オクチル酸
7 ナフテン酸	30			ナフテン酸	40	ナフテン酸
8 ネオデカン酸	50	ネオデカン酸	25			ネオデカン酸
9 オクチル酸	50	オクチル酸	50			
比較例1 1 ナフテン酸	100					
2		オクチル酸	100			
3				オクチル酸	100	
4 ナフテン酸	50	ナフテン酸	50			
5 オクチル酸	50	ナフテン酸	50			

【0029】

この時の回転数は3,000rpmとした。この塗膜付基板に仮焼熱処理を施した後、Ar-H₂ (2 %) の雰囲気中で900~1150℃の温度範囲内の温度で、10~500Paの圧力範囲内の圧力で焼成を行い、100~600nmの膜厚の中間層を配向Ni基板上の形成した。各実施例の焼成温度、焼成時圧力及び膜厚を表2に示す。

【0030】

【表2】

	焼成温度 (°C)	焼成時 圧力 (Pa)	膜厚 (nm)	CAP層	中間層		中間層ピーカ強度(CPS)	YBCO成膜後 Jc(MA/cm ²)
					配向度 (%)	クラック の有無		
実施例1	1000	100	200	無	98	無	5500	5200 1.8
2	1050	50	200	無	95	無	5000	4800 1.2
3	950	200	600	有	90	無	5800	5500 1
4	1100	500	300	無	97	無	6500	6300 1.9
5	1050	30	400	有	93	無	4800	4200 0.9
6	1000	10	400	有	90	無	4500	4400 1
7	900	500	500	無	85	無	4800	4150 0.9
8	1150	100	150	無	94	無	5800	5800 1.1
9	1000	80	100	無	99	無	7000	6950 1.1
比較例1a	1000	1.01E+05	100	無	99	有	4000	400 0
1b	1000	100	100	無	97	有	4500	500 0
2	1100	1.01E+05	300	無	92	無	3000	750 0
3	1050	100	200	無	95	無	2500	300 0
4a	800	150	200	無	90	無	2200	800 0
4b	1000	1.01E+05	200	無	96	無	2500	950 0
4c	1000	1.01E+05	200	有	99	無	2500	1100 0.2
5	1200	100	200	無	0	無	200	150 0

【0031】

次いで、上記の中間層の上にトリフルオロ酢酸塩を用いたMOD法 (TFA-MOD)

によりYBCO (Y-123) 超電導層を形成した。

【0032】

超電導層は、Y、Ba及びCuの各元素を所定の比率で含むトリフルオロ酢酸塩の混合溶液を中間層の上に塗布し、水蒸気を含んだ酸素雰囲気中で250°C×15時間の仮焼熱処理を施した後、水蒸気を含んだAr-O₂ (500~1,000ppm) 酸素雰囲気中で740~800°C×1~3時間の焼成を施して形成した。

【0033】

尚、上記実施例においてCAP層を中間層上に有するものは、MOD法で成膜した中間層上にCeO₂膜 (膜厚0.05 μm) をPLD法によって形成したものである。

【0034】

以上のようにして製造した希土類系酸化物超電導体の中間層の配向度、クラック発生の有無及び中間層のピーク強度並びに臨界電流密度 (J_c) の値を表2に同時に示した。

【0035】

以上の実施例の結果から明らかなように、本発明の方法によれば、中間層にクラックの発生は認められず、かつ良好な配向度が得られ、使用した原料の有機酸塩の種類にも依存しない。

【0036】

また、YBCOの成膜による中間層のピーク強度の変化はほとんど認められず、YBCOと中間層は化学的に安定であり、反応防止層として適応できることが明らかである。さらに、J_c値は全ての条件で高い値を得ることができる。

【0037】

比較例 1~5

0.2mol/Lの金属濃度のCe、Gd及びYの各有機金属化合物溶液を準備して、表1に示すようにCe、Gd及びYの各有機金属化合物溶液並びにCe-Gd混合溶液を用いて実施例と同様の方法により配向Ni基板上に塗膜を形成した。

【0038】

以後、実施例と同様にして、この塗膜付基板に仮焼熱処理及び焼成を行い、100~300nmの膜厚の中間層を配向Ni基板上の形成した。各比較例の焼成温度、焼成

時圧力及び膜厚を表2に示した。

【0039】

次いで、実施例と同様の方法により、上記の中間層の上にTFA-MOD法によりYBCO (Y-123) 超電導層を形成した。

【0040】

以上のようにして製造した希土類系酸化物超電導体の中間層の配向度、クラック発生の有無及び中間層のピーク強度並びにJcの値を表2に同時に示した。

【0041】

以上の比較例の結果から明らかなように、CeO₂単層（比較例1）では、中間層にクラックが生じ、中間層のピーク強度もYBCO成膜後に著しく低下することにより、Jc値を示さない。

【0042】

また、Gd₂O₃単層（比較例2）またはY₂O₃単層（比較例3）では、YBCO本焼時に中間層とYBCO仮焼膜が反応しYBCO膜が成長せず、中間層ピークも大幅に低下することにより、Jc値を示さない。

【0043】

さらに、中間層の焼成温度または焼成時の圧力が本発明の範囲から外れると（比較例3及び4）、中間層が表面まで成長せずYBCOが配向しないため、Jc値を示さないか極めて小さい値となる。中間層の焼成温度が1200°Cの場合（比較例5）には、中間層自体が分解してJc値を示さない。

【0044】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の希土類系酸化物超電導体の製造方法によれば、金属基板の表面上に、セリウムに特定の希土類元素Reから選択されたいずれか1種または2種以上の元素を所定量含有した混合物を液相プロセスにより塗布し、雰囲気制御下で所定の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成するため、中間層におけるクラックの発生を防止することができ、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することができる。その結果、この中間層上に超電導特性に優れた希土類系酸化物超

電導層を形成することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クラックを発生せず、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層の上に超電導層を形成する。

【解決手段】 Ceの有機金属化合物溶液に、Gd、Y及び／またはYbの各有機金属化合物溶液を混合した混合溶液を配向Ni基板に塗布して塗膜を形成した後、仮焼熱処理を施し、Ar-H₂の雰囲気中で900～1150℃の温度で、10～500Paの圧力で焼成を行い、100～600nmの膜厚の中間層を配向Ni基板上の形成する。次いで、中間層の上にTFA-MOD法によりYBCO (Y-123) 超電導層を形成することにより、高い臨界電流密度 (J_c) を有する希土類系酸化物超電導体を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-129369
受付番号	50300753923
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月 7日
-------	-------------

特願 2003-129369

出願人履歴情報

識別番号 [391004481]

1. 変更年月日 1990年12月21日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階
氏名 財団法人国際超電導産業技術研究センター

特願2003-129369

出願人履歴情報

識別番号 [000002255]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
氏名 昭和電線電纜株式会社

特願 2003-129369

出願人履歴情報

識別番号 [000005290]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏名 古河電気工業株式会社